

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2001-125079
(P2001-125079A)

(43) 公開日 平成13年5月11日 (2001.5.11)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード [*] (参考)
G 0 2 F 1/1333	5 0 0	G 0 2 F 1/1333 5 0 0	2 H 0 9 0

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 5 頁)

(21) 出願番号 特願平11-309527

(22) 出願日 平成11年10月29日 (1999. 10. 29)

(71) 出願人 000002141

住友ベークライト株式会社
東京都品川区東品川 2 丁目 5 番 8 号

(72) 発明者 田中 順二

東京都品川区東品川 2 丁目 5 番 8 号 住友
ベークライト株式会社内

(72) 発明者 石破 彰浩

東京都品川区東品川 2 丁目 5 番 8 号 住友
ベークライト株式会社内

(74) 代理人 100085202

弁理士 森岡 博

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 透明電極用基板及び液晶表示装置

(57) 【要約】

【課題】 透明性、ガスバリアー性、耐久性に優れた透明で導電性を有する透明電極用基板を提供することにある。

【解決手段】 本発明は、高分子フィルム (A) の少なくとも一方の面にシランカップリング剤を含むエポキシアクリレート紫外線硬化樹脂系からなるアンダーコート層 (B) を設け、さらに該アンダーコート層 (B) の上にガスバリアー層 (C) を設けてなる透明電極用基板である。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 高分子フィルム(A)の少なくとも一方の面にシランカップリング剤を含むエポキシアクリレート紫外線硬化樹脂系からなるアンダーコート層(B)を設け、該アンダーコート層(B)の上にガスバリアー層(C)を設け、該ガスバリアー層(C)の上に、シランカップリング剤を含むアクリル系樹脂からなる保護コート層(D)を設けてなる透明電極用基板。

【請求項2】 保護コート層に用いるアクリル系樹脂のガラス転移点が $5\sim 110^{\circ}\text{C}$ 、分子量が1万 \sim 10万、かつ酸価が0.5 \sim 4である請求項1の透明電極用基板。

【請求項3】 請求項1又は2の透明電極用基板を用いた液晶表示装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の分野】本発明は、その表面に透明導電層を形成するための透明電極用基板及びこの基板を用いた液晶表示装置に関する。本発明の透明電極用基板は、優れた透明性を有し、酸素および水蒸気等の気体の透過率が小さく、液晶表示素子やエレクトロルミネッセンス(電界発光)素子等に使用される。

【0002】

【従来の技術】液晶表示パネルなどに用いられる透明電極用基板には、従来、主にガラス板が用いられてきた。しかしながら、近年、基板の軽量化、薄膜化、パネル面積の拡大、耐破損性向上などの観点からプラスチックのフィルムが使用されつつある。このようなプラスチックの基板を用いた透明導電性フィルムとしては、ポリエステルフィルム等の透明高分子フィルム表面に酸化インジウム、酸化錫、錫-インジウム合金の酸化膜等の半導体膜や、金、銀、パラジウムあるいはそれらの合金等の金属膜、半導体膜と金属膜を組み合わせて形成されたもの等が知られている。このようなプラスチック基板では水蒸気や酸素がフィルムを透過し、これらのガスにより液晶素子に性能劣化が生じるため、ガスバリアー層を設ける必要がある。かかるガスバリアー層としては、高分子フィルム上の少なくとも片面に SiO_2 等を蒸着したもの、あるいは、高分子フィルム上に塩化ビニリデン系ポリマーやビニルアルコール系ポリマーなど相対的にガスバリアー性の高いポリマーのコート層を設けたものなどが知られている。

【0003】しかしながら、高分子フィルム上にガスバリアー層として SiO_2 等の絶縁酸化物を成膜し、更に透明電極としてIn、Snの合金膜を設けた積層体を用いた液晶表示素子では、液晶表示素子の組立工程においてガスバリアー層が、ロールにより機械的に、或いは、エッチング液等により化学的な損傷を受ける。このため、基板を液晶表示素子とした時、透明電極用基板本来のガスバリアー性が得られず、経時的に表示欠陥を生ず

る可能性が大きい。このように、高分子フィルム液晶表示装置には、ガスバリアー性、透明導電性を合わせ持つフィルムが必要である。しかし、これらの個々の機能を有する層を組み合わせただけでは、液晶表示装置材料として必要な耐久性を有する透明導電性フィルムを工業的に得ることはできない。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的はかかる現状に鑑みなされたもので、透明性、ガスバリアー性、耐久性に優れた透明な導電性フィルムを与える透明電極用基板を提供することにある。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明は、高分子フィルム(A)の少なくとも一方の面にシランカップリング剤を含むエポキシアクリレート紫外線硬化樹脂系からなるアンダーコート層(B)を設け、さらに該アンダーコート層(B)の上にガスバリアー層(C)を設け、更に、その上にシランカップリング剤を含むアクリル系樹脂からなる保護コート層(D)を設けた透明電極基板を提供するものである。また、保護コート層に用いるアクリル系樹脂のガラス転移点が $5\sim 110^{\circ}\text{C}$ 、分子量が1万 \sim 10万、かつ酸価が0.5 \sim 4であるのがよい。さらに、本発明は、このような透明電極用基板を用いた液晶表示装置を提供するものでもある。

【0006】

【発明の実施の形態】(高分子フィルム)本発明の透明電極用基板に用いる高分子フィルム(A)は、従来かかる用途に公知のものがいずれも用いられてよく、高い透明性を有し、ある程度ガラス転移温度の高いものが好ましい。例えば、ポリエステルフィルム、ポリエーテルイミドフィルム、ポリアリレートフィルム、ポリエーテルサルフォンフィルム、ポリカーボネートフィルム、ノルボルネン系樹脂フィルム等があげられる。これらフィルムのフィルムの厚みは通常 $10\sim 1,000\mu\text{m}$ 、好ましくは $20\sim 400\mu\text{m}$ である。また本発明で用いられる高分子フィルム(A)の全光線透過率は少なくとも40%以上、好ましくは80%以上である。高分子フィルム(A)は各層の形成に先立ち各層の密着力を高めるために脱ガス処理、コロナ放電処理、火炎処理等の表面処理やアクリル系、エポキシ系等の公知のアンカーコートが施されていてもよい。

【0007】(アンダーコート層)本発明の透明電極用基板に用いられるアンダーコート層(B)としては、シランカップリング剤を配合したエポキシアクリレート系紫外線硬化樹脂が用いられる。かかるエポキシアクリレート系樹脂としては、ポリフェノール型、ビスフェノール型、ハロゲン化ビスフェノール型のものが挙げられる。エポキシアクリレートプレポリマーは、融点 50°C 以上のものが必要で、例えば、昭和高分子(株)製のVR-60-LAV-1Aなどが挙げられる。シランカップリ

ング剤の添加量は、0.2～3重量%が好ましい。シランカップリング剤としては、一方にメトキシ基、エトキシ基、アセトキシ基等の加水分解可能な反応基を持ち、もう一方にはエポキシ基、ビニル基、アミノ基、ハロゲン基、メルカプト基を有するものが好ましく、この場合、特に好ましくは主成分樹脂に固定する為、同じ反応基を持つビニル基を有するものが好ましく、例えば、信越化学工業(株)のKBM-503、KBM-803、日本ユニカー(株)製のA-187などが用いられる。アンダーコート層のエポキシアクリレート樹脂にシランカップリング剤を配合することにより、無機物の透明導電層と、バリアー層あるいはアンダーコート層(B)との間の密着力が向上する。

【0008】このようなアンダーコート層(B)を形成する方法としては、公知の方法がいずれも用いることができ、例えば、グラビアコーティング、リバースコーティング、キスコーティング、スピンコーティング、ワイヤーバーコーティング、ロールコーティング、ナイフコーティングなどが挙げられる。

【0009】(ガスバリアー層)ガスバリアー層(C)は、本発明の透明電極用基板をディスプレイ表示素子の基板として使用した際、特に高い水蒸気バリアー性、ガスバリアー性を示し、温湿度に対し膨張が少なく、かつアンダーコート層(B)と強固な密着を行う。かかるガスバリアー層(C)としては、けい素酸化物と金属フッ化物及び/またはマグネシウム酸化物の複合化合物、あるいは酸化アルミニウム、酸化マグネシウムのような金属酸化物が挙げられる。これらガスバリアー層には、金属酸化物や金属化合物に遷移元素等の添加物を含有しているものを用いてもよい。

【0010】ガスバリアー性及び水蒸気バリアー性と共に、特に高透明性を必要とする場合は、けい素酸化物に金属フッ化物を添加したものが好ましい。

【0011】ガスバリアー層(C)としてけい素酸化物と金属フッ化物及び/またはマグネシウム酸化物の複合化合物を用いる場合、けい素酸化物 SiO_x において、Xは1.5以上2未満である。特に、 SiO_x のxが1.8より大きく、2.0未満であると、けい素酸化物は無色透明の SiO_2 に近づく、得られるガスバリアー層(C)の光線透過性が高くなり好ましい。 SiO_x のxが1.5未満になると完全に褐色を呈してしまう。

【0012】金属フッ化物としては、アルカリ土類金属のフッ化物およびアルカリ金属のフッ化物があげられる。具体的には、フッ化マグネシウム、フッ化カルシウム、フッ化ストロンチウム、フッ化バリウム、フッ化リチウム、フッ化ナトリウム、フッ化カリウム、フッ化ルビジウム、フッ化セシウム、フッ化フランシウム等があげられる。この中でも特にフッ化マグネシウム、フッ化カルシウムが好ましい。

【0013】マグネシウム酸化物としては、酸化マグネ

シウム、酸化マグネシウムと二酸化けい素との共酸化物(フォスフェイトやステイタイトと呼称される共酸化物)、酸化マグネシウムと金属フッ化物との複合化合物などが挙げられる。

【0014】ガスバリアー層がけい素酸化物と金属フッ化物又はマグネシウム酸化物の2成分からなる場合、

〔けい素酸化物〕:〔金属フッ化物またはマグネシウム酸化物〕のガスバリアー層中における組成比(合計100モル%)は、98～80モル%:2～20モル%、好ましくは95～90モル%:5～10モル%である。また、ガスバリアー層(C)がけい素酸化物、金属フッ化物及びマグネシウム酸化物の3成分からなる場合は、けい素酸化物:金属フッ化物:マグネシウム酸化物の組成比は、97.5～80モル%:2～19.5モル%:0.5～18モル%(3成分の合計が100モル%)の範囲であり、特に93～88モル%:5～10モル%:2～17モル%の範囲が好ましい。

【0015】一方、ガスバリアー層(C)として酸化アルミニウム、酸化マグネシウムのような金属酸化物を用いる場合、酸化アルミニウム、酸化マグネシウムを単独で用いてもよいが、酸化ケイ素、酸化アルミニウム及び酸化マグネシウムの共酸化物(ムライトやコージライトと呼称される酸化物)であってもよい。

【0016】アンダーコート層(B)の上にガスバリアー層(C)を形成する真空薄膜形成法としては、巻き取り連続方式、枚葉方式のいずれであってもよい。また、ガスバリアー層を形成するには、真空蒸着、イオンプレーティング、プレーナーマグネトロンスパッタリングなどの方法を用いることができる。さらに、真空蒸着の加熱方法としては、高周波誘導加熱、抵抗加熱、電子線加熱などの公知の加熱方法を用いることができる。真空蒸着の蒸発源としては一般的なルツボ方式でもかまわないが、異なる昇華点、融点の物質が常時均一に真空蒸着できる特開平1-252786号公報や特開平2-277774号公報に記載される蒸発原料を連続的に供給排出する方式が望ましい。

【0017】アンダーコート層(B)の上にガスバリアー層(C)を形成する場合、真空蒸着等の方法により、原料組成をそのままガスバリアー層(C)の組成に反映させてもよいが、反応蒸着により2種以上の原料を反応させながら、ガスバリアー層(C)を形成してもよい。

【0018】反応蒸着によるガスバリアー層(C)の積層方法としては金属または有機金属酸化物のような金属を含む化合物を酸化またはフッ化させながら真空蒸着する方法、金属フッ化物をプラスチックフィルム上に蒸着層として形成させ、後工程でその蒸着層を酸化処理する方法があげられる。このような酸化処理の方法としてはプラスチックフィルムの使用可能温度範囲内で処理を行う方法なら特に限定されず、蒸着中の酸素ガス導入法、放電処理法、酸素プラズマ法、熱酸化法等が挙げられ

る。

【0019】ガスバリアー層(C)の厚さは、片面あたり50~5000Åであり、150~2000Åが好ましい。ガスバリアー層(C)の厚さが50Å未満では、ガスバリアー層(C)が完全な連続構造となっておらず温度変化による透明電極用基板の伸び縮みでガスバリアー層(C)が破壊される可能性が大きい。ガスバリアー層(C)の厚みが5000Åを越えると、着色による透明性の低下、ガスバリアー層(C)の内部応力に起因するクラックの発生によるガスバリアー性の低下が起こり好ましくない。

【0020】また、ガスバリアー層(C)は、最終的に得られる層の必要機能が得られていれば、2層積層や多重積層でも構わない。すなわち、積層を2回以上に分けて行ってもよく、その時、異種類の金属フッ化物、マグネシウム酸化物類を積層してもよい。また、ガスバリアー層(C)が2層以上積層される場合には、ガスバリアー層同士の間、前記のアンダーコート層(B)と同様の樹脂層を設けても良い。

【0021】(保護コート層)本発明で用いられる保護コート層(D)は、透明でかつガスバリアー層(C)に対して密着力があり、透明導電層(E)形成時に電極膜膜質を損なうガスの発生がないことが重要である。

【0022】このような保護コート層(D)としては、ガラス転移点が5~110℃で、分子量1万~10万、酸価0.5~4のアクリル系樹脂が用いられ、更にシランカップリング剤を含むのが好ましい。

【0023】前記アクリル系樹脂のガラス転移点が110℃を越えると樹脂が固く、ワニスが皮張りしやすくなり、塗工適性が極めて悪く、塗工面とガスバリアー層(C)との密着力が低下する。一方、ガラス転移点が5℃未満であると、非常にブロッキングしやすくなり、後工程で加熱工程がある場合、アクリル系樹脂が流動する可能性があり、その場合かなり大きな寸法変化を起こす。

【0024】アクリル系樹脂の分子量は1万~10万、好ましくは4万~7万である。分子量が1万未満であると保護コート層(D)の溶剤耐性が劣り、10万を越えるとアクリル系樹脂が汎用溶媒に溶解しづらく、更にワニス化適性が悪くゲル化しやすい。酸価は1~4であることが好ましい。酸価が1未満であると耐溶剤性が劣り、4を越えると加水分解の恐れがある。

【0025】このような保護コート層(D)に配合されるシランカップリング剤としては、けい素原子に直接に、または酸素原子もしくは-OCO-基を介して結合した炭化水素基を有し、これらの炭化水素基の少なくとも一つは二重結合、ハロゲン原子、エポキシ基、酸無水物基、アルコキシカルボニル基、アミノ基、アクリル基、メタクリル基、アクリルアミノ基、メタクリルアミノ基またはハロアシルアミノ基を有するものが挙げ

られる。このうち特にエポキシ基やアミノ基を有する化合物が好ましい。

【0026】保護コート層(D)において、前記樹脂とシランカップリング剤との混合比は、樹脂100重量部に対して、シランカップリング剤0.1~10重量部であり、好ましくはシランカップリング剤1~5重量部である。保護コート層(D)を積層する方法としては、グラビアコーティング、リバースコーティング、キスコーティング、スピンコーティング、ワイヤーバーコーティング、ロールコーティング、ナイフコーティングなどが挙げられるが、特に限定されるものではない。保護コート層(D)の厚みは、0.01~10μmであり、0.1~2μmが好ましい。

【0027】保護コート層(D)には、本発明の透明電極用基板の物性に支障のない範囲で、適宜、酸化防止剤、紫外線吸収剤、帯電防止剤、滑剤、ブロッキング防止剤などを配合してよい。このような添加剤を添加する場合、その添加量は、アクリル系樹脂の10%以内である。形成される保護コート層(D)は、最終的に得られる層の必要機能が得られていれば、2重積層や多重積層でもよく、異種類のシランカップリング剤を添加した異種類のアクリル系樹脂を積層してもよい。

【0028】(透明電極の形成)以上の層構成を有する透明電極用基板に透明導電層(E)を設けるには、さらに前記アンダーコート層(B)を設けた後、その上に真空蒸着法、スパッタリング法、イオンプレーティング法等の物理的堆積法など種々の公知の方法により形成することができる。

【0029】本発明の透明電極用基板に設けられる透明導電層(E)は、従来公知のものであってよい。透明導電層の素材としては、酸化インジウム、インジウムスズの合金酸化物(ITO)、酸化スズ、フッ素を添加した酸化スズ、酸化亜鉛、酸化アルミニウム、酸化珪素、酸化チタン、酸化ジルコニウム、酸化タンタル、酸化ニオブ、酸化セレン等の少なくとも一種からなる酸化物の単層体または積層体が例示される。これらのうち特に酸化インジウム、ITO、フッ素を添加した酸化スズ、酸化亜鉛が好ましい。透明導電層の厚さは通常100~3000Åが好ましい。透明導電層の厚さがこれより薄いと導電性が十分ではなく、一方、厚すぎると透明性が損なわれる。

【0030】このようにして、形成される透明電極フィルムの基本層構成を例示すると、A/B/C/D/B/E又は、B/A/B/C/D/B/E、B/D/C/B/A/B/C/D/B/E等であるが、これらに限定されるものではない。

【0031】本発明の透明電極用基板は、シランカップリング剤を配合したエポキシアクリレート紫外線硬化樹脂によるアンダーコート層(B)を設けた後、ガスバリアー層(C)を形成したため、高分子フィルム(A)に

安定したガスバリアー性を得られ、高分子フィルムの表面が傷つきにくい。また、ガスバリアー層(C)と高分子フィルム(A)との密着力が向上し、且つ緻密なガスバリアー層(C)を形成することが可能となり、 $1\text{cc}/\text{m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{atm}$ 以下の良好な酸素ガスバリアー性を付与することができる。

【0032】また、本発明の透明電極用基板には、耐久性が付与可能な保護コート層(D)を、ガスバリアー層(C)面上に施したことにより、液晶表示装置を作製時に必要なNaOH溶液、HClによるガスバリアー性の低下を防ぐことができる。さらに、液晶表示装置組立後のシール部における層間剥離による液晶もれ、気泡問題を解消するに至った。

【0033】本発明の透明電極用基板を用いて製作した液晶表示装置は、前記のとおり表示装置として高い光学特性を有しており、従来公知の方法により優れた液晶表示装置が得られる。

【0034】

【実施例】つぎに実施例により本発明をさらに具体的に説明する。

【実施例1】高分子フィルム(A)として、厚さ $100\mu\text{m}$ のポリエーテルサルフォンフィルムを用いた。

・分子量約1040、融点 55°C のエポキシアクリレートプレポリマー(昭和高分子株式会社製VR-60)；100重量部

・ジエチレングリコール；200重量部

・酢酸エチル；100重量部

・ベンゼンエチルエーテル；2重量部

・シランカップリング剤(信越化学株式会社製KBM-503)；1重量部

を 50°C にて攪はん溶解して均一な溶液を得た後ディップ法により塗布し、 80°C 、10分の条件で加熱した後紫外線を照射をして高分子フィルムの両側にアンダーコート層(B)を形成した。

【0035】その後、ガスバリアー層(C)としてけい素酸化物：金属フッ化物の組成比が93モル%：7モル%のものを枚葉真空蒸着装置にて両面に 200\AA を形成した。その後、

・アクリル系樹脂(ガラス転移点 105°C 、分子量67000、酸価2のアクリル(三菱レイヨン株式会社LR

-1065))；100重量部

・シランカップリング剤(信越化学株式会社製KBM-573；N-フェニルエーアミノプロピルトリメトキシシラン)；1重量部

・酢酸ブチル；400重量部

を常温にて攪拌溶解後、バーコーターで $3\mu\text{m}$ (乾燥後)の厚みになるように塗工し、保護コート層(D)を両面に形成した。更に、アンダーコート(B)を前記と同様の処方、方法にて積層した。

【0036】透明導電層(E)としては、アンダーコート層の上にリアクティブマグネトロンスパッタ装置により厚さ 300\AA のIn、Snの合金酸化物膜を片面形成した。透明電極用基板の評価は、透明導電層(E)を形成する前の透明電極用基板の状態で行った。まず、フィルムを濃度が1規定、液温 30°C のHClに5分間浸せきした。その後、液晶フィルムを 50mm 角の枠に固定した後、 80°C 、90%、RH100時間の湿熱処理後の前後にて酸素ガスバリアー性を測定したところ、処理前後とも $0.3\text{cc}/\text{m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{atm}$ であった。

【0037】【比較例1】実施例1において、アンダーコート層(B)、保護コート層(D)を設けなかったこと以外は実施例1と同様にして透明導電基板を製作した。実施例1と同様にして酸素ガスバリアー性を測定したところ、測定前では $5\text{cc}/\text{m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{atm}$ であったが、濃度1規定、液温 30°C のHClに5分間浸せきした後に測定したところ $10\text{cc}/\text{m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{atm}$ と劣化していた。

【0038】【比較例2】実施例1において、保護コート層(D)を設けなかったこと以外は実施例1と同様にして透明電極用基板を製造した。酸素ガスバリアー性を測定したところ湿熱処理前では $0.3\text{cc}/\text{m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{atm}$ であったが、実施例1と同様の湿熱処理後は $100\text{cc}/\text{m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{atm}$ 以上とバリアー性を喪失しており、アンダーコート層(B)とその内側に設けられたバリアー層(C)の間で層間界面剥離しているのが確認された。

【0039】

【発明の効果】本発明の透明電極用基板(フィルム)は、透明性、ガスバリアー性、耐久性に優れる。

フロントページの続き

(72)発明者 中村 謙治
東京都品川区東品川二丁目5番8号 住友
ベークライト株式会社内

Fターム(参考) 2H090 JA07 JB03 JC07 JD11 LA01

SUBSTRATE FOR TRANSPARENT ELECTRODE AND LIQUID CRYSTAL DISPLAY DEVICE

Patent number: JP2001125079
Publication date: 2001-05-11
Inventor: TANAKA JUNJI; ISHIHA AKIHIRO; NAKAMURA KENJI
Applicant: SUMITOMO BAKELITE CO LTD
Classification:
- **International:** G02F1/1333
- **European:**
Application number: JP19990309527 19991029
Priority number(s):

Abstract of JP2001125079

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a substrate for a transparent electrode, which is transparent, has conductivity and which is excellent in transparency, a gas barrier property and durability.

SOLUTION: The substrate for the transparent electrode comprises a polymer film (A), an undercoat layer (B) formed on at least one surface of the polymer film (A) and consisting of an epoxy acrylate UV curing resin containing a silane coupling agent and a gas barrier layer (C) formed on the undercoat layer (B).